Versuche über die fraktionierte Kristallisation von Argon.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD.
LAND.BAU.
BIBL.

Von

Victor Froboese
aus Treptow bei Berlin.

Tag der Promotion: 5. Juli 1911.

266

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**

Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0174

Bei einer Durchsicht des periodischen Systems bemerkt man zwei besonders auffallende Stellen, an denen die Anordnung der Elemente nach steigendem Atomgewicht nicht eingehalten ist. Würde die Anordnung streng durchgeführt, so käme Kalium mit dem Atomgewicht 39,1 in die Edelgasreihe und Argon mit dem Atomgewicht 39,9 in die darauffolgende Reihe der Alkalimetalle.

Periodisches System.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
He 4,0	Li 7,00	Be 9,1	B 11,0	C 12,0	N 14,01	O 16,0	F 19			
Ne 20	Na 23,00	Mg 24,32	Al 27,1	Si 28,3	P 31,0	S 32,07	Cl 35,46			
Ar 39,9	K 39,1	Ca 40,09	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,0	Mn 54,93	Fe 55,85	Co 58,97	Ni 58,68
	Cu 63,57	Zn 65,37	Ga 69,9	Ge 72,5	As 74,96	Se 79,2	Br 79,92			
Kr 83,0	Rb 85,45	Sr 87,62	X 89	Zr 90,6	Nb 93,5	Mo 96	?	Ru 101,7	Rh 102,9	Pd 106,7
	Ag 107,38	Cd 112,4	Jn 114,8	Sn 119	Sb 120,2	Te 127,5	J 126,92			
X 130,7	Cs 132,81	Ba 137,37	La 139	Ce 140,25						
			Yb 172		Ta 181	W 184		Os 190,9	Jr 193,1	Pt 195
	-Au 197,2	-Hg 200	Tl 204	Pb 207,1	Bi 208					
		Ra 226,4		Th 232,42		U 238,5				

Dementsprechend würde man das Tellur mit dem Atomgewicht 127,5 in die Reihe der Halogene und das Jod mit dem Atomgewicht 126,92 in die Schwefelreihe zu setzen haben. Da nun ein Einordnen dieser Elemente in das periodische System nach steigendem Atomgewicht Schwierigkeiten macht, so lag die Annahme nahe, daß die Atomgewichte einiger dieser Elemente nicht richtig sind. Da Kalium und Jod sehr lange bekannte und in den mannigfachsten Verbindungen untersuchte Elemente sind, so ist man geneigt, die Atomgewichte von Argon und Tellur als ungenau anzunehmen.

Beim Tellur ist es nun auch oft versucht worden, durch neue auf das genaueste ausgeführte Bestimmungen das Atomgewicht zu korrigieren. Wie schwankend die bisher erzielten Resultate sind, zeigt folgende Zusammenstellung: B. Brauner (Monatshefte f. Chemie 10, 411. 1898) fand als Atomgewicht des Tellurs die Zahl 127,71, die auch M. Chikasige (Journal Chem. Soc. 69, 881. 1896) bestätigte. Staudenmaier (Zeitschr. f. Anorg. Chemie 10, 189. 1895) erhält den Wert 127,57. G. Pellinis (Ber. 34, 3807. 1901) Werte schwanken zwischen 127,3 und 128,02. Heberlein (Inaug.-Dissert. Basel 1898) nimmt aus seinen Bestimmungen die Zahl 126,99 als Atomgewicht an. A. Gutbier erhält bei mehreren Versuchen gut übereinstimmende Werte, die zwischen 127,55 bis 127,68 schwanken. P. Koethner (Ann. d. Chem. 319. 1901) gibt noch engere Grenzen an: 127,55—127,66. Gutbier jedoch, der nach demselben Verfahren die Zahlen prüft, erhält Differenzen wie 125,8—127,8. Norris und Fay (Journal Amer. Chem. Soc. 28, 1675. 1906) konnten Koethners Resultate bestätigen. Endlich bestimmte W. Markwald (Ber. 40, 4730. 1907) das Atomgewicht des Tellurs zu 126,85 ± 0,02, findet jedoch später (Ber. 1910 Heft 9) nach einer titrimetrischen Bestimmung des Tellurs den alten Wert 127,61, so daß heute angenommen werden muß, daß das Atomgewicht des Tellurs tatsächlich größer

ist als das des Jods; mit anderen Worten die Unstimmigkeit im periodischen System an der Stelle Tellur Jod ist vorerst nicht behoben, und man scheint sich mit ihr abfinden zu müssen.

Die Wichtigkeit des periodischen Systems indes ließ es notwendig erscheinen, auch das Atomgewicht des Argons zu prüfen, namentlich da mit diesem Element nur wenig Versuche zur Bestimmung seines Atomgewichtes gemacht worden sind.

Nun hat Ramsay zwar versucht, das Argon von einem schweren Bestandteil zu trennen, indem er 15 Liter der fraktionierten Destillation unterwarf. Er isolierte auch scheinbar ein schwereres Gas, dem er den Namen Metargon beilegte; es stellte sich jedoch bald heraus, daß das Metargon mit dem reinen Argon identisch ist und nur durch ein kohlenstoffhaltiges Gas verunreinigt war, das bei der O-Absorption mittels kohlenstoffhaltigen Phosphors entstand. Das Absieden geschah jedoch bei konstanter Temperatur und außerdem „wurde jede Fraktion aufgefangen, nachdem je $^1/_5$ der ganzen Menge Argon verdampft war" (Travers, Experim. Untersuchung von Gasen S. 230, 1) (1). Mithin wurde auch unter annähernd gleichem Druck gearbeitet. Ramsay glaubt dennoch durch seine fraktionierte Destillation bewiesen zu haben, daß das Argon ein einheitlicher Körper ist.

Wenn man aber berücksichtigt, daß man unter besonderen Umständen bei der fraktionierten Destillation Gemische von konstantem Siedepunkt erhält, deren Dampf die gleiche Zusammensetzung wie die Flüssigkeit besitzt, so wird man nicht ohne weiteres auf eine homogene Substanz schließen. Bekannt ist ja, daß Salzsäure beim Absieden unter Atmosphärendruck schließlich den konstanten Siedepunkt 110^0 annimmt. Es destilliert dann eine Säure über, die 20,3 % HCl enthält. Man hat auch diese Säure einst als chemische Verbindung, als Hydrat, angesprochen, später aber entdeckt, daß eine 20,3 proz. Säure nur bei dem Druck von 760 mm

destilliert, bei niedrigerem Drucke dagegen eine höher-, bei höherem Drucke eine niedrigerprozentige Säure erhalten wird.

Es könnte nun auch bei der fraktionierten Destillation des Argons der Fall vorliegen, daß von einem bestimmten Punkte ab ein Gemisch von konstanter Zusammensetzung destilliert, so daß, wenn man die Destillation stets bei demselben Druck ausführt, man auch stets zu demselben Gemisch gelangt. Nun hat Ramsay tatsächlich immer annähernd unter demselben Druck destilliert.

Es ist also trotz des Versuches der fraktionierten Destillation die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das Argon noch von einem schwereren Bestandteile begleitet ist, der sich eben damals nicht hat abtrennen lassen.

Ferner hat Travers (Exper. Unters. v. Gasen S. 320) die Geschwindigkeit bestimmt, mit der das Argon aus einem bestimmten Volumen durch eine Kapillaröffnung in den leeren Raum ausströmt, und gefunden, daß diese Effusionsgeschwindigkeit des Argons im Verhältnis zu der des Sauerstoffs größer ist, als sie nach der Formel

$$\frac{Ar}{O_2} = \frac{\sqrt{16}}{\sqrt{40}}$$

bei Annahme der Zahl 40 als Atomgewicht berechnet wird. Berechnet man umgekehrt aus den Zahlen, die Travers für die Effusionsgeschwindigkeit von Ar und O_2 angibt, das Atomgewicht des Argons, so erhält man:

$$\frac{673{,}3}{723{,}9} = \frac{\sqrt{16}}{\sqrt{x}}$$

wo 673,3 gleich der von Travers angegebenen Ausströmungszeit für O_2 und 723,9 gleich der von Argon ist; es sind nämlich die Ausströmungszeiten direkt proportional

den Quadratwurzeln aus der Dichte; also ist die daraus berechnete Dichte des Argons

$$x = \frac{4^2 \cdot 723{,}9^2}{673{,}3^2} = 18{,}495$$

$$\begin{aligned} \log \quad 4 &= 60206 \\ \log\ 723{,}9 &= \underline{85968} \\ & \quad 46174 \\ \log\ 673{,}3 &= \underline{82821} \\ & \quad 2.63353 = 1{,}26706 \quad x = 18{,}495 \end{aligned}$$

Wird für diese Dichte x das Atomgewicht berechnet, so ist das Atomgewicht 37,00.

$$\begin{aligned} \log x &= 1{,}26706 \\ \log \frac{16}{1{,}429} &= \underline{04909} \\ & \quad 21797 \quad \text{(Litergewicht)} \\ \log 22{,}4 &= \underline{35025} \\ \text{N. log.} & \quad 56822 = 37{,}00 \text{ Atomgewicht.} \end{aligned}$$

Man hat also auf diese Weise tatsächlich experimentell eine Zahl für das Atomgewicht des Argons gefunden, die, wenn sie zuverlässig wäre, jegliche Schwierigkeit im periodischen System an der Stelle Argon Kalium beseitigen würde. Es erscheint mithin berechtigt, die Richtigkeit der bisher gefundenen Dichte des Argons anzuzweifeln.

Endlich läßt auch das Spektrum des Argons Zweifel an seiner Homogenität aufkommen. Das Spektrum ist sehr kompliziert und variiert überdies sehr mit dem Charakter der Entladung; so unterscheidet man ein rotes und ein blaues Spektrum, ganz charakteristische Linien, die in dem einen

auftreten, fehlen im anderen gänzlich. Da man andererseits häufig je nach der Entladungsart das Spektrum der einen oder anderen Komponente eines Gemisches sichtbar machen kann, so gibt auch das spektrale Verhalten des Argons Anlaß, seine Homogenität nachzuprüfen.

Man hat also somit 4 Unstimmigkeiten:

1. die Unregelmäßigkeit im periodischen System,
2. die Unzuverlässigkeit der Siedemethode,
3. die Abweichungen der beobachteten und berechneten Werte für die Effusionsgeschwindigkeit, nebst dem daraus berechneten niedrigen Atomgewicht,
4. die Vielseitigkeit des Spektrums des Argons, die dazu anregen, mit einer ganz neuen Methode das Atomgewicht dieses Gases zu prüfen. Da nun die fraktionierte Kristallisation bei den seltenen Erden so unerwartete Resultate erzielt hat, so entschloß ich mich, auf Anregung von Herrn Professor Dr. Franz Fischer diese Methode beim Argon zu erproben.

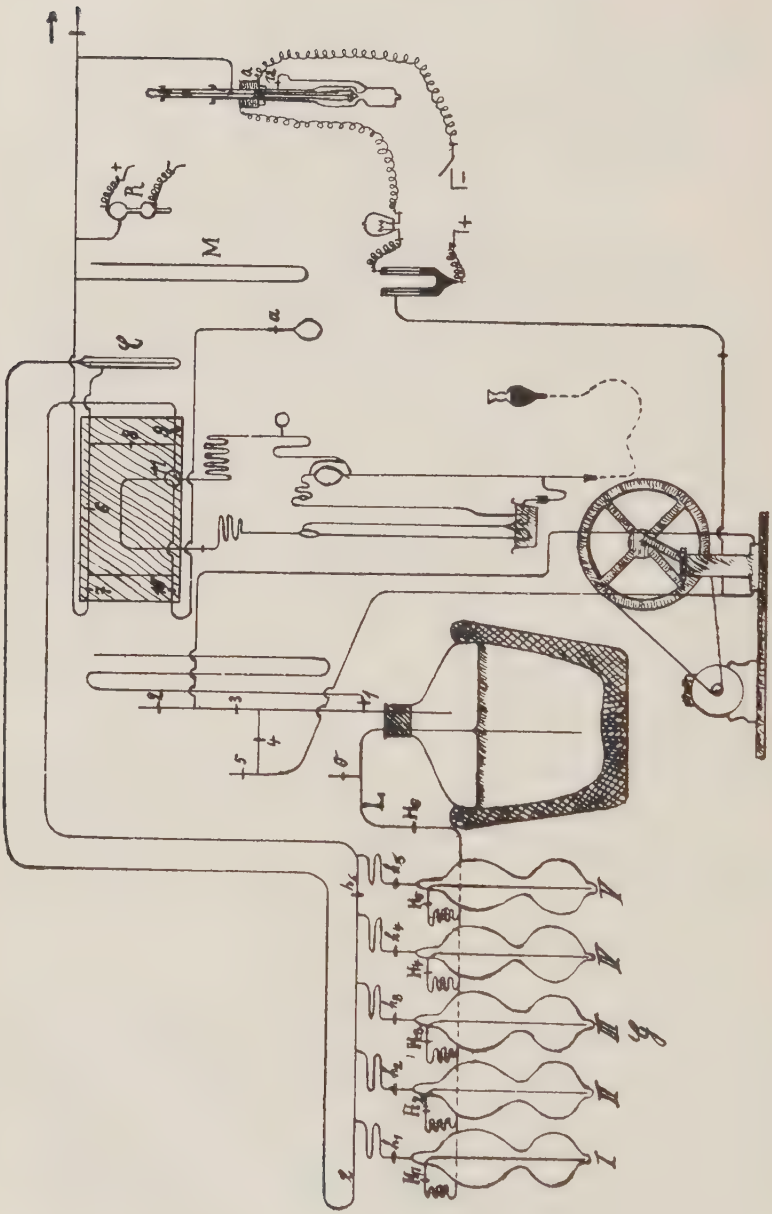
I. Das Ausgangsmaterial.

a) Darstellung.

Um das Argon der fraktionierten Kristallisation unterwerfen zu können, war es nötig, eine ganz bedeutende Quantität des Gases herzustellen. Franz Fischer und O. Ringe (3) haben nun ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, in verhältnismäßig kurzer Zeit große Mengen Argon aus der Luft herzustellen. Sie benutzten die Eigenschaft des mit 10 % Calciumchlorid versetzten Calciumkarbides, bei ca. 800° Sauerstoff und Stickstoff zu absorbieren. Es gelang auf diese Weise leicht, das zu 0,9 Vol-Prozent in der Atmosphäre enthaltene Argon zu gewinnen. So wurden für meine Versuche mehr als 40 Liter Argon dargestellt, wozu ca. 4000 Liter Luft verarbeitet worden sind. Die Dichte dieses Gases beträgt nach Franz Fischer und O. Ringe (3) D = 19,94 (bezogen auf Sauerstoff = 16), also dieselbe Dichte, welche auch Rayleigh und Ramsay für Rohargon angeben.

b) Reinigung des Gases.

Um sicher zu sein, daß auch die letzten Spuren Stickstoff entfernt sind, welche dem Argon nach Soddy schwer zu entreißen sind, wurden die 40 Liter Rohargon für meine Versuche noch gereinigt. Hierzu diente der Apparat, den Franz Fischer und O. Hähnel (4) beschreiben. Das in einem 50 Liter fassenden Säureballon aufgespeicherte Gas wurde nun zunächst in 4 eigens für diese Arbeit konstruierte


R
M
L
I
II
III
IV
V

Gasometer G Fig. 1 gebracht, die je 10—11 Liter Inhalt hatten und vollkommen evakuiert waren. Das Auspumpen wurde bis $^1/_{10}$ mm mit einer Gaede-Kapselpumpe und dann mit einer automatischen Quecksilberpumpe bewerkstelligt. Hierauf ließ ich das Argon in die leeren Gasometer strömen und drückte das übrige Gas bis auf einen kleinen Rest mit Hilfe einer Gasauffangevorrichtung, die an der Töplerpumpe angebracht war, nach. Die Gasometer wurden dann an den Zirkulationsapparat angeschmolzen und je 10 Liter Gas mittels einer automatisch wirkenden Zirkulierpumpe 24 Stunden ununterbrochen über glühendes, metallisches, vorher im Vakuum ausgeglühtes Calcium, glühendes Kupferoxyd, dann über festes Kaliumhydroxyd, durch konz. H_2SO_4 und über Phosphorpentoxyd gepumpt, so daß jede Spur von Verunreinigungen zurückgehalten werden mußte.

c) Dichte.

In der Tat bewiesen die erhaltenen Dichten die völlige Beseitigung der letzten Spuren Sauerstoff und Stickstoff. Das Ergebnis der 11 Dichtebestimmungen war folgendes:

Tabelle I.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	746,7	17,8	0,4052	19,92
2	746.3	17,2	0,4067	19,96
3	747,9	17,5	0,4074	19,93
4	748,5	17,5	0,4068	19,94
5	752,8	18,1	0,4088	19,95
6	755,3	18,6	0,4088	19,92
7	763,8	19,0	0,4135	19,96
8	766,1	18,5	0,4154	19,95
9	770,7	19,4	0,4167	19,93
10	767,9	19,1	0,4157	19,96
11	765,7	17,2	0,4172	19,95

Hieraus ergibt sich als Mittel für die Dichte des reinen Rohargons 19,94 (3). Der Wert stimmt mit dem, welchen Travers und Ramsay angeben, überein. Mein Ausgangsmaterial bestand also aus 40 Liter reinem Rohargon (d. h. Argon mit $^1/_{10}\,^0/_0$ He, Ne, Xe, Kr) von der Dichte 19,94.

II. Methode der Dichtebestimmungen.

Da die Dichtebestimmungen für den späteren Teil der Arbeit von so großer Wichtigkeit sind, scheint es angebracht, die Art der Ausführung dieser Bestimmungen eingehend zu schildern.

a) Wägekolben und Tarierkolben.

Der Wägekolben, der einen gut schließenden Hahn besaß, konnte mittels eines Schliffes an die Leitung a Fig. 1 angesetzt werden. Sein Gewicht betrug 17,3377 g bei einem Volumen von 247,8 ccm. Der Inhalt wurde durch Auswägen von Wasser bestimmt. Als Tariergefäß diente ein Kolben von wenig größerem Fassungsraum, der durch Einwerfen von abgemessenen Glasstückchen auf den Hohlraum des Wägekolbens gebracht worden war. Das dadurch entstandene Uebergewicht wurde durch einen Glashaken ausgeglichen, der beim Wägen auf die Seite des Wägekolbens gehängt wurde. Da nun auf diese Weise bei beiden Gefäßen sowohl die inneren Hohlräume, als auch die Glasgewichte und damit die Glasvolumina gleichgemacht waren, so war mithin auch das äußere Volumen gleich, weshalb beide Gefäße beim Wägen stets denselben Auftrieb zeigen mußten. Der Tarierkolben wurde leergepumpt und zugeschmolzen. Korrektionen für die ungleiche Länge der Wägebalken wurden dadurch vermieden, daß der mit Argon gefüllte Kolben stets auf der linken Wagschale, sein Tarierkolben auf der rechten

aufgehängt wurde; mithin gab das Uebergewicht direkt das Gewicht der Gasmenge an.

b) Füllung des Wägekolbens.

Zur Bestimmung der Dichte wurde nun der Schliff des Wägekolbens eingefettet an die Leitung a Fig 1 gesetzt und der Kolben mit der automatischen Quecksilberpumpe durch Oeffnen von Hahn 10 und 7 evakuiert. Nachdem der Hahn des Kölbchens und der Hahn 10 geschlossen worden war, wurde es abgenommen und der Schliff mit Alkohol vom Fett befreit. Darauf wurden beide Kolben mit Glashaken auf die Wage gebracht, und nachdem alles 3 Minuten gestanden hatte, die Arretierung gelöst. Es ergab sich stets, daß der Wägekolben gleich dem Tarierkolben + 0,2 mg war. Nun wurde der Wägekolben wiederum an die Leitung gesetzt, Hahn 10 geöffnet und die in der Leitung stehende Luft fortgepumpt. War Vakuum hergestellt, so wurde der Hahn der automatischen Quecksilberpumpe geschlossen und die Verbindung mit dem Gasometer durch Oeffnen von 6 und h_1 hergestellt. Da nach dem Einströmen das Argon im Wägebalken noch einen Unterdruck gegen den Atmosphärendruck hatte, die Bestimmungen aber genauer werden, wenn innen Atmosphärendruck herrscht, so wurde dieser mit Hilfe einer an der Töplerpumpe Fig. 1 angebrachten Auffangevorrichtung annähernd hergestellt, indem noch Argon nachgedrückt wurde. Dazu öffnete ich auf dem Schaltbrett Fig. 1 Hahn 8, schloß 6 und stellte den Vierweghahn 11 so, daß der Weg von 8 nach 11 in die Töplerpumpe weiterführte, während die Auffangevorrichtung mit der Leitung nach 10 in Verbindung gesetzt war. Durch Pumpen konnte dann Argon in das Kölbchen und zum Manometer M durch 7 gedrückt werden. Der geringe Druckunterschied 0,1—2,0 mm, welcher noch geblieben war, wurde mit Hilfe eines Kathetometers an dem an die Leitung geschlossenen Manometer M genau abgelesen;

mit Hilfe eines Normalbarometers konnte dann der absolute Gasdruck berechnet werden.

Während des Füllens tauchte der Wägekolben in Wasser, dessen Temperatur möglichst der des Zimmers gleich gemacht wurde, und nach ca. 15 Minuten auf $^1/_{10}{}^0$ (oft noch genauer) bestimmt werden konnte; diese Temperatur wurde dann auch als die des Gases angenommen.

c) Wägung.

Nachdem nun das Kölbchen geschlossen und das in den Leitungen stehende Argon in das Gasometer zurückgepumpt war, wurde das Fett vom Schliff entfernt, der Glasballon mit einem Leinentuch abgetrocknet, in das Wägezimmer gehängt und erst nach einer Stunde gewogen. Ich hatte mich zuvor überzeugt, daß durch das Abtrocknen mit dem Leinentuch das Gewicht des Kolbens absolut nicht geändert wurde. Nachdem endlich der Inhalt des Ballons wieder in das Gasometer zurückgepumpt war, wurde das Kölbchen zur Sicherheit noch einmal leer gewogen, was jedoch nie eine Korrektion des Leergewichtes erforderlich machte.

War auf diese Weise z. B. die Dichte des Gases in Gasometer I bestimmt worden und sollte nun die von Gasometer II ermittelt werden, so wurde zunächst das in der Leitung I stehende Gas über Hahn 6 und 11 durch die Töplerpumpe (Fig. 1) und Auffangevorrichtung über Hahn 9 in das vollkommen evakuierte Reservegasometer V gedrückt. Die letzten in der Auffangevorrichtung verbleibenden Gasreste wurden verloren gegeben und mit der aut. Hg-Pumpe abgepumpt; dann erst folgte die nächste Dichtebestimmung..

d) Berechnung der Dichte.

Das gefundene Argongewicht, das Volumen des Kolbens, Druck und Temperatur lieferten die Daten, um die Dichte berechnen zu können.

Zunächst wurde das Argonvolumen auf 0^0 und 760 mm reduziert nach der Gleichung:

$$v_0 = \frac{pv}{p_0} \cdot \frac{1}{1+\alpha t}$$

Man erhält dann das Gewicht eines Kubikzentimeters Argon, indem man das gefundene Gewicht durch das reduzierte Volumen V_0 dividiert. So ergibt sich denn aus der Proportion:

$$\frac{\text{Argondichte}}{\text{Sauerstoffdichte}} = \frac{\text{Argonlitergewicht}}{\text{Sauerstofflitergewicht}}$$

die Dichte des Argons, bezogen auf die Dichte des Sauerstoffs $O_2 = 16$. Das Sauerstofflitergewicht ist nach Travers p. 131 gleich 1,4290 gesetzt.

e) Fehlerquellen der Dichtebestimmungen.

Um die Richtigkeit der Resultate beurteilen zu können, welche die Dichtebestimmungen ergeben, muß man vor allem die Grenzen kennen, zwischen denen die Zahlen schwanken können. Den Haupteinfluß üben Temperaturablesungen und Wägungen auf das Resultat aus.

Angenommen, es wäre der Innendruck des Kölbchens am Kathetometer wegen schlechter Beleuchtung oder nicht richtiger Einstellung der Quecksilberkuppen um 0,1 mm zu niedrig, der Außendruck am Normalbarometer um 0,1 mm zu hoch abgelesen worden. Ferner sei die Temperatur des Gases tatsächlich um 0,1 Grad höher gewesen als angenommen worden ist, vielleicht infolge von geringen Schwankungen der Temperatur des Wassers, was im Zeitraum von einer halben Stunde im Winter bei oft unregelmäßig geheizten Zimmern sehr wohl zu konstatieren, aber schwer

zu vermeiden ist. Endlich sei das Gewicht der Gasmenge richtig bestimmt worden (nur ein zu kleines Gewicht würde den Gesamtfehler mehr erhöhen, doch kann ein zu geringes Gewicht nicht gefunden werden). Da sich diese einzelnen Fehler alle summieren, so kann man z. B. statt der Dichte 19,950 die Dichte 19,937 erhalten.

Wird dagegen am Kathetometer 0,1 mm zu viel, am Barometer 0,1 mm zu wenig, am Thermometer 0,1 Grad zu viel abgelesen als der Wahrheit entspricht und das Gewicht des Argons durch ungesehene Staubteilchen, die ausnahmsweise auf dem Kölbchen blieben, um 0,1 mg zu hoch bestimmt, so ergibt das Resultat die Dichte 19,967 statt 19,950; d. h. die Zahlen für die Dichte schwanken um 0,017 nach der einen und um 0,013 nach der anderen Seite des wahren Wertes. Die Differenz zweier Bestimmungen kann also 0,030 betragen.

Es hat also nur Sinn, die dritte Stelle nach dem Komma anzugeben bei einem Mittelwert aus mehreren, mindestens 3 Dichtebestimmungen, selbst dann ist die dritte Stelle oft noch unsicher.

Da sich nun die Ablesungsfehler praktisch teilweise aufheben, so sollte die erhaltene Differenz bei einiger Uebung nie den Wert 0,030 erreichen. Die 11 Werte für die Dichte des Ausgangsmaterials (Tabelle I) schwanken jedoch mehr, und dies ist wohl nur auf den Mangel an Uebung zurückzuführen; doch beseitigt die große Anzahl von Versuchen den Fehler wieder; die später erhaltenen Werte liegen alle innerhalb der Fehlergrenze.

III. Möglichkeit der Anwendung der fraktionierten Kristallisation.

Um die fraktionierte Kristallisation bei Gasen ausführen zu können, ist vor allem ein geeignetes Kondensations-

mittel nötig, d. h. seine Temperatur muß tief genug sein, um eine schnelle Verflüssigung zu erreichen. Ferner muß durch eine geeignete Kühlvorrichtung und durch gradweise Erwärmung die Möglichkeit geboten sein, die Temperatur um den Gefrierpunkt des verflüssigten Gases nach beiden Seiten hin zu variieren, so daß also das Gas leicht von der flüssigen Phase in die feste und umgekehrt übergeführt werden kann. Diese Bedingungen erfüllt nun flüssige Luft in bezug auf Argon in hervorragendem Maße. Frische flüssige Luft hat den Siedepunkt — 191,5, flüssiger Stickstoff — 195,6, flüssiger Sauerstoff — 184. Nun liegt der Siedepunkt des Argons nach Olszewski für 760 mm bei — 186,9 und sein Gefrierpunkt bei — 189,6, also Siedepunkt und Gefrierpunkt zwischen den Siedepunkten des flüssigen Stickstoffs und des flüssigen Sauerstoffs. Geht man also von flüssiger Luft mit dem Siedepunkt — 191,5 aus, so kann man leicht durch Einleiten von Sauerstoff und dadurch bewirktes Vertreiben des Stickstoffs die Temperatur so erhöhen, daß festes Argon flüssig wird. Umgekehrt läßt sich ebenso leicht durch eine später zu beschreibende Kühlvorrichtung die sauerstoffreiche flüssige Luft wieder bis unter — 189,6 unterkühlen, um das flüssige Argon gefrieren zu lassen. Die Vorbedingungen für die fraktionierte Kristallisation des Argons sind also erfüllt und es erübrigt sich nur noch den Apparat zur Ausführung der Methode zu beschreiben.

IV. Apparat

a) Gasometer.

Da es darauf ankam, absolut dicht haltende Gasometer zu haben, wurde eine Konstruktion gewählt, die es ermöglichte, die Gasometer ganz aus Glas zu blasen, so daß also als Verschluß keine aufgekitteten Kappen benutzt wurden. Jedes Gasometer (Fig. 2) war aus zwei großen

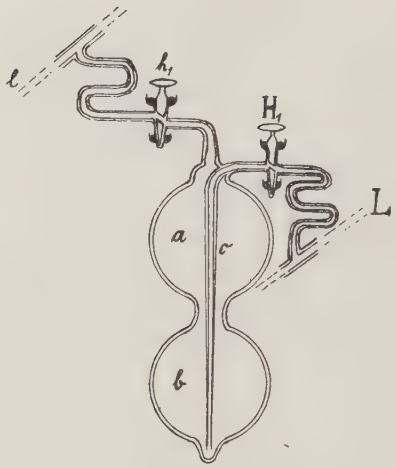


Fig. 2.

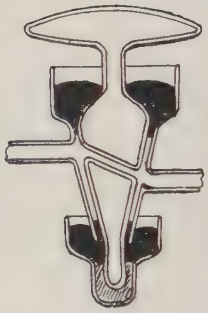
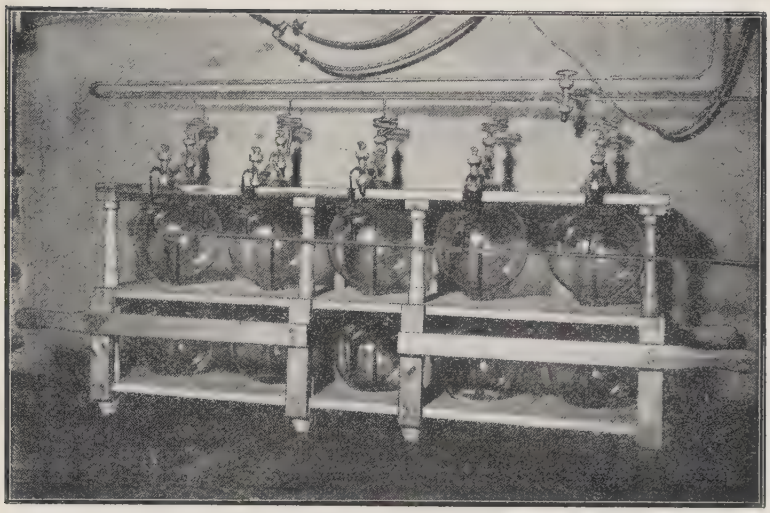


Fig. 2a.

Rundkolben a und b zusammengesetzt, die je ca. 5 Liter Inhalt hatten. Ein seitlich eingeschmolzenes Rohr c führte bis in einen Ansatz der unteren Kugel, um die Gasometer möglichst vollständig entleeren zu können. Zwei große Vakuumhähne h_1 und H_1 schlossen jedes Gasometer ab. Jeder Hahn (Fig. 2a) war mit zwei Quecksilberdichtungen versehen, die ein Eindringen von Luft unmöglich machten. Seitliche unbedingte Dichtigkeit wurde bei den sehr sorgfältig geschliffenen Hähnen dadurch erreicht, daß jeder Hahn eine schräge, 3 mm weite Bohrung hatte, wodurch eventuelle Gasspuren den doppelten Weg zurückzulegen haben als bei gerader Hahnbohrung. Fünf solcher Gasometer, wie Fig. 2 zeigt, wurden nun nebeneinander auf ein handfestes Holzgestell mit Leder- und Filzunterlagen montiert und mit Glasfedern und stärkeren Röhren verbunden, so daß sie ohne Gefahr gut tragbar waren.

Fig. 3 zeigt eine Photographie des Systems, wie es nach meinen Angaben* angefertigt wurde. Die Enden der Hähne

* Bei Burger u. Co., Berlin, Chausseestr. 8.



h_1, h_2, h_3 usw. Fig. 1 führten in die Leitung 1, während die Enden der Hähne H_1, H_2, H_3 usw. in das Rohr L mündeten, das durch den gewöhnlichen Hahn H_6 mit 5 mm Bohrung abgeschlossen werden konnte. Gasometer I, II, III, IV waren zur Aufnahme der 40 Liter Argon bestimmt, während das durch den Vakuumhahn h_6 abgetrennte und vollständig evakuierte Gasometer V als Reservegasometer gedacht war, um eventuelle Argonreste dort ansammeln zu können, ohne ihrer verlustig gehen zu müssen.

b) Oelbehälter.

Es war ferner zu überlegen, auf welche Weise die Gasometer, deren Inhalt fraktioniert werden sollte, vollständig entleert werden könnten; denn es verflüssigte sich nur zirka die Hälfte des Gasometers, wenn das Fraktioniergefäß in flüssige Luft getaucht wurde, weil dann der Gasdruck auf $^1/_2$ Atm. fiel. Da nun aber für die erhaltenen Fraktionen

wieder leere Gasometer erforderlich waren, so war es nur möglich, alles Argon aus dem Gasometer mit einer indifferenten Flüssigkeit herauszudrücken; denn an ein Auspumpen mit der Töplerpumpe und Auffangevorrichtung war bei solchen Gasmengen nicht zu denken. Es wurde Oel gewählt. Von verschiedenen Proben zeigte sich das sogenannte Vakuumit, das ist Vakuumöl der Deutschen Oelwerke Berlin, für meine Zwecke am geeignetsten. Diese Probe erfüllte nämlich die Bedingung selbst im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur kein Gas abzugeben, weil es im Vakuum destilliert worden sein soll. Nur Spuren von Feuchtigkeit ließen sich nachweisen. Es wurden 50 Liter Vakuumit bezogen und in einen großen 60 Liter fassenden starkwandigen Säureballon gefüllt, der vorher probeweise vollkommen evakuiert worden war. Dann wurde über dem Oel ein Vakuum erzeugt und dieses eine Woche lang bei öfterem Umschütteln erhalten. Das Oel schäumte am ersten Tage sehr wenig, später nicht mehr und wurde darauf verwendet. Wie sich später herausstellte, enthielt es doch noch geringe Mengen Feuchtigkeit, was jedoch meine Versuche nicht beeinflußte. Die Hauptsache war, daß das Oel keine leichten Kohlenwasserstoffe oder Luft gelöst enthielt, und dieser Anforderung entsprach das so behandelte Vakuumit.

Der Ballon (Fig. 4) wurde dann mit einem doppelt durchbohrten, mit Draht befestigten Gummistopfen versehen, durch den das Rohr g und k führte. Letzteres war bis auf den Boden des Ballons geführt und an der anderen Seite mit der Fortsetzung des Hahnes H_6 (Fig. 1) verbunden. An der höchsten Stelle des gebogenen Stückes von k war noch der Hahn O angesetzt, der das Füllen der ganzen Leitung L und des Rohres k mit Oel ermöglichte. Hierzu wurde g abgeschlossen, an O eine Flasche mit Oel angesetzt und durch diese hindurch die Leitung L bis zu den Gasometerhähnen evakuiert. Wurde dann die hierzu benutzte Kapselpumpe ausgeschaltet, so drückte der Atmosphärendruck das Oel

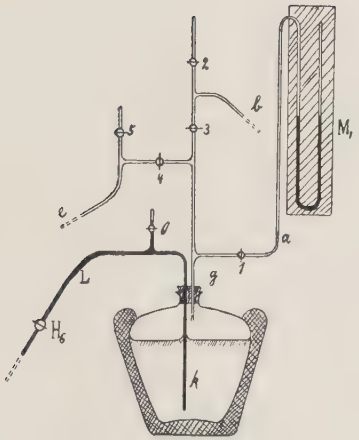


Fig. 4.

der vorgelegten Flasche in die Leitung, in der nur eine winzige Luftblase verblieb. Indem nun wieder gesaugt wurde, ließ ich aus einem Gasometer eine Spur Argon entströmen und ersetzte so die nicht wegzubringende Luftblase durch Argon, worauf Hahn 6 geschlossen und durch g (Fig. 4) über dem Oel Atmosphärendruck hergestellt wurde; es füllte sich dann die Leitung L bis auf die winzige Menge Argon, die vor den Hähnen H_1, H_2, H_3 usw. stand, mit Oel.

Das Hahnsystem g diente dazu, um das Argon aus den Gasometern mit Oel herauszudrücken oder das Oel in den Vorratsballon zurücksaugen zu können. Mit der Oeffnung e war die Saugleitung einer Stiefelpumpe mit Motorantrieb verbunden (Fig. 1), während ihre Druckleitung an b angeschlossen war. Das Manometer M_1 (Fig. 4) gestattete, den Druck im Ballon abzulesen. Wurden nur Hahn 3 und 5 (Fig. 1) geöffnet, so wurde durch die Stiefelpumpe Luft in den Ballon, das Oel in die Gasometer und das Argon in die Leitung gepreßt, sobald die Hähne H_1, h_1, H_2, h_2 usw. geöffnet waren. Der Ballon war vorher auf $^3/_4$ Atm. Ueber-

druck geprüft worden. Umgekehrt konnte, wenn die Hähne 5 und 3 geschlossen, alle anderen geöffnet waren, der Ballon evakuiert werden, wodurch das Oel aus den Gasometern zurückgesaugt wurde und das Argon durch die Hähne h_1, h_2, h_3 usw. in die Gasometer hineinströmte.

c) Kondensationsgefäß.

Die Fortsetzung der Leitung 1 (Fig. 1) führte nun zu dem Kondensationsgefäß C (Fig. 5), über das während jedes Versuches, auch für die Dichtebestimmungen, ein Dewarsches Gefäß geschoben wurde, welches feste Kohlensäure und Alkohol enthielt. Auf diese Weise wurden in C die geringsten Spuren Feuchtigkeit und Fettdampf zurückgehalten, so daß sich in dem Fraktionierapparat nur wasserhelles, reinstes Argon kondensierte.

d) Schaltbrett.

Hatte das Argon C durchströmt, so folgte das Hahnsystem (Fig. 5), welches über dem Brett der Töplerpumpe

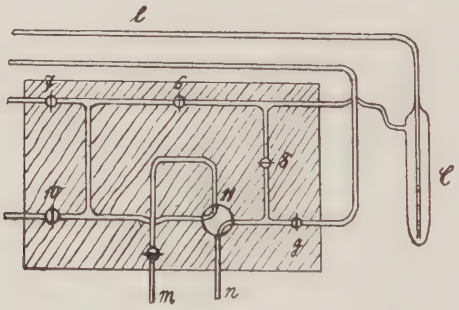


Fig. 5.

angeschraubt war. Dieses Schaltbrett gestattete, jeden Teil des Apparates auszupumpen und das darin befindliche Argon in die Gasometer zurückzubefördern. Die weiter unten geschilderten Versuche werden die Handhabung erläutern.

Hinter Hahn 10 konnte das Dichtebestimmungskölbchen angesetzt werden und hinter 9 führte die Leitung zu Gasometer V. Der Vierweghahn 11 gestattete an m das Ansetzen der Auffangevorrichtung und an n die Verbindung mit dem Rezipienten der Töplerpumpe. Von Hahn 7 weiter geht die Leitung bis zur automat. Hg-Pumpe. Auf dem Wege dieser Verbindung war mittels einiger Dreiwegstücke das Manometer M, die Spektralröhre R und der Fraktionierungsapparat angesetzt, dessen Beschreibung nun folgen möge.

e) Fraktionierapparat.

Der Fraktionierungsapparat besteht im Wesentlichen aus 2 Räumen a und b (Fig. 6), die durch den eingeschliffenen Stab c voneinander gasdicht getrennt werden konnten. Dieser Schliff war bei dem zuerst konstruierten Apparat fast zylindrisch. Versuche ergaben nun, daß es kaum möglich war, den Stempel zu heben, wenn das Argon teilweise unten ausgefroren war, ohne Gefahr zu laufen, den Apparat zu zertrümmern. Auch eine um c gewickelte Heizspirale hatte sich als unpraktisch erwiesen, weil dadurch die sie umgebende Luft in starkes Sieden geriet. War es endlich einmal möglich, den Stab zu heben, so mußte man lange schrauben, ehe eine genügend große Oeffnung bei c entstanden war, um das noch flüssige Argon durchlaufen zu lassen. Ebenso gefährlich war das Hineinpressen des Zylinders, um Dichtigkeit zu erzielen. So wurde der Apparat bei einem Vorversuch mit Benzol beim Hineinschrauben des Glasstabes bei c zerbrochen, ohne daß Gewalt angewendet worden war. Dies veranlaßte mich, einen neuen Apparat herstellen zu lassen genau wie Fig. 6 zeigt. Der Stopfen c war jetzt kegelförmig, wodurch auch ein schnelleres Oeffnen von c, ohne langes Schrauben ermöglicht wurde. Wie sich ferner bei den Versuchen zeigte, konnte nun mit größerer Kraft der Konus hineingedrückt werden, ohne daß der Apparat Schaden

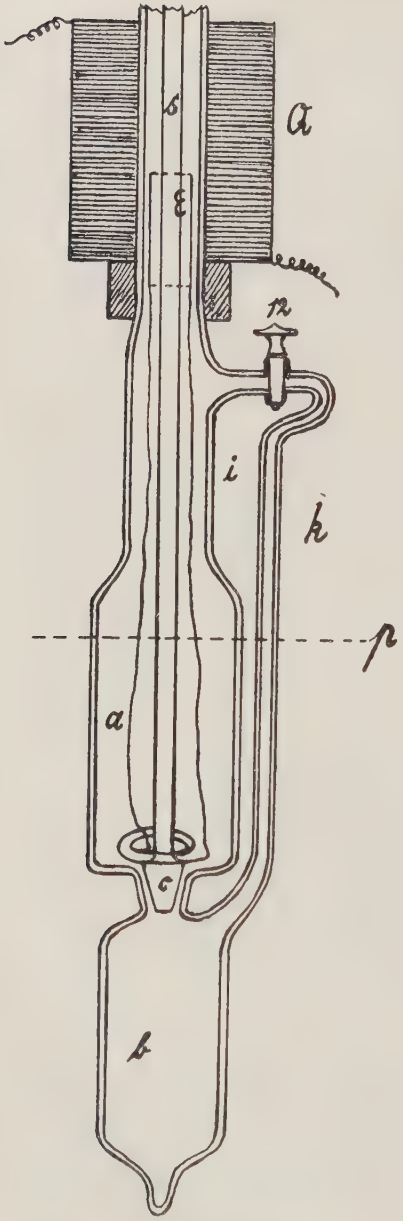


Fig. 6.

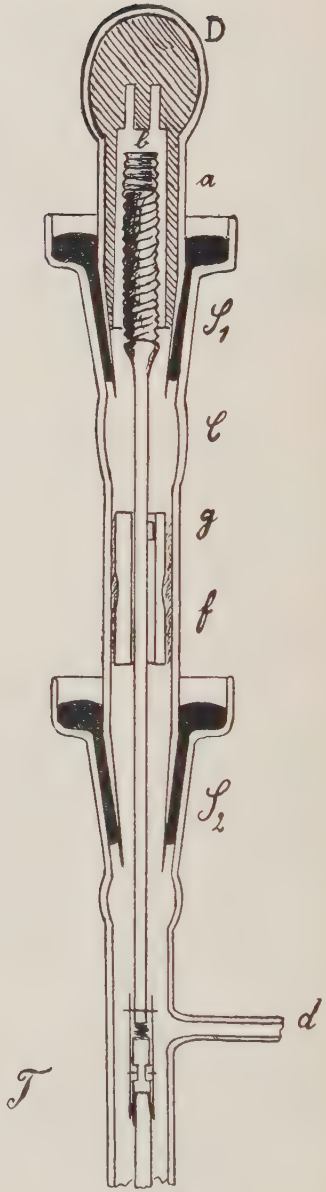


Fig. 7.

erlitt. Es ist nämlich nötig, den Stempel fest einzusetzen, da der Schliff nicht mit Fett gedichtet werden konnte, weil letzteres bei der Temperatur der flüssigen Luft zu hart wird. Es wurde aber, wie erwähnt, auch so Dichtigkeit erzielt. Ein anderer Uebelstand, der das Fraktionieren in dem ersten Apparat unmöglich machte, war der, daß das noch flüssige Argon beim Oeffnen des Schliffes in den vorher evakuierten Raum b gerissen wurde, dadurch sofort gefror und so verhinderte, daß die übrige Flüssigkeit nachfließen konnte. Deshalb ließ ich b und a durch den Kanal k verbinden, dessen Hahn 12 zeitweilig die Verbindung der beiden Räume a und b gestattete, um Druckausgleich zu bewirken.

Das Heben und Senken des Glasstabes c bei evakuiertem Apparat geschah durch eine Schraubvorrichtung, die sich in zwei Schliffen befand (Fig. 7). Sie wurde bereits von Franz Fischer und Fritz Schröter (5) verwendet, so daß ich sie nur noch für meine Zwecke zu ändern brauchte.

Das Fraktioniergefäß endete im Schliff S_2 (Fig. 7), in den das passende Stück C eingesetzt werden konnte. In dieses ist das Messingstück f mit Siegellack eingekittet, um als Führung für den am Messingstab a befindlichen Dorn g zu dienen. Der Stab trägt an seinem oberen Ende das Gewinde a, welches in das Hohlgewinde b geschraubt werden kann; b ist in dem Schliff D festgekittet. Die Schliffe S_1 und S_2 sind mit dickem Hahnfett gefettet und mit Quecksilber gedichtet.

Die Wirkungsweise dieser Vorrichtung ist leicht verständlich. Wird D gedreht und C festgehalten, so schraubt sich der Stab a je nach der Drehrichtung hoch oder herunter. Am Ende des Messingstabes, welches sich ein wenig unterhalb des Schliffes S_2 befindet, ist das Stück T (Fig. 7 a) angesetzt. Auf den Messingstab ist die Hülse u geschoben und durch den herausnehmbaren Stift r befestigt. Innerhalb u kann sich die Hülse v ungefähr 2 mm hin und her bewegen. In letztere ist nun der Glasstab s mit dem an seinem

Ende befindlichen Konus eingesetzt. Dadurch, daß sich zwischen v und a eine Stahlfeder befindet, kann man den Konus e (Fig. 6) ohne Gefahr in den Schliff fest hineindrücken. Man hat es im Gefühl, wann mit dem Herunterschrauben aufzuhören ist. Es besteht nämlich auch Gefahr durch zu weites Schrauben nach unten, die Schliffe S_2 oder S_1 (Fig. 7) undicht zu machen.

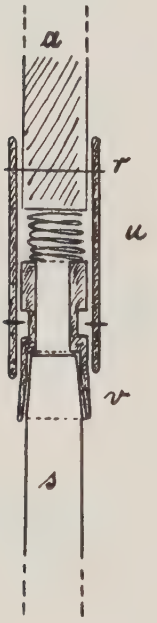


Fig. 7a.

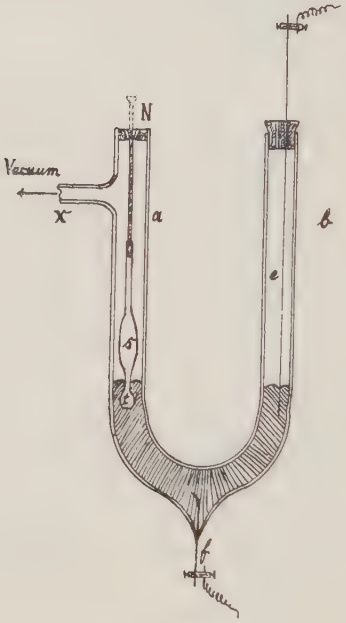


Fig. 8.

f) Der Rührapparat.

Bedingung für das Gelingen der fraktionierten Kristallisation war ferner ein gut arbeitender Rührapparat im Innern des Gefäßes a (Fig. 6). In dem Hals i befindet sich ein zylindrisches dünnes Blech aus Elektrolyteisen E, an das die beiden Enden einer in a befindlichen Spirale aus 1 mm

starkem Aluminiumdraht angenietet waren, so daß der ganze Rührer ein geringes Gewicht aufwies und doch stabil war. Außen war über das Blech E eine Induktionsspule Q geschoben, die bei 4000 Windungen einen Widerstand von 191 Ω hatte. Durchfloß nun die Spule Q zeitweilig ein Strom, so wurde das Eisenblech in die Spule hineingehoben und fiel dann wieder herunter.

Als Stromunterbrecher diente ein U-förmiges Rohr mit zwei Ansätzen (Fig. 8). In dem Schenkel a war eine kleine Eisenplatte eingekittet, in die ein Nagelkopf N luftdicht eingeschliffen war. Die Verlängerung des Nagels bildete ein Glasrohr, das die beiden Erweiterungen s und t hatte. Der Schenkel b war mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung der Eisendraht e geführt war. Bei f war ein zweites Stück Eisendraht als zweite Stromzuführung eingekittet. Wurde nun der Bogen des U-Rohres mit Quecksilber gefüllt und der Ansatz x mit der Vakuumleitung verbunden, so schwankte das Quecksilber hin und her. Denn durch das Saugen bei x stieg das Hg bis über s; der Auftrieb von s bewirkte, daß der Nagel N plötzlich aus der Platte gerissen wurde, die Luft strömte in a ein, das Hg fiel, der Schenkel a wurde durch den Nagel verschlossen und der Vorgang fing von neuem an. So konnte der Rührer in a (Fig. 6) 160 mal in der Minute gehoben werden, wodurch das flüssige Argon tüchtig in Bewegung gesetzt wurde. Die Schaltung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Es war die Spule Q, eine Lampe 110 Volt 16 Kerzen als Widerstand und die Pole des Unterbrechers hintereinander an die Stromleitung 110 Volt geschlossen. Die Schnelligkeit der Unterbrechungen kann durch die Menge des Quecksilbers sowie durch die Stellung des Eisendrahtes e reguliert werden.

g) Kühlvorrichtung.

Ueber das Fraktioniergefäß konnte von unten her ein durchsichtiges Dewarsches Gefäß mit flüssiger Luft gebracht bracht werden, das zur Unterkühlung der flüssigen Luft eine Kühlspirale (Fig. 9) enthielt, deren Konstruktion aus der Figur zu ersehen ist (siehe auch Franz Fischer und Fritz Schröter [8]). Wird nämlich die Messingspirale y, ein Rohr von 3 m Länge und 1 mm innerer Weite, mit der Vakuumleitung verbunden, so wird flüssige Luft in das ein wenig geöffnete Ventil g gerissen, in der Spirale verdampft und dadurch der außen befindlichen flüssigen Luft Wärme entzogen. So gelang es leicht, die zuvor durch Einleiten von O erwärmte Luft so stark abzukühlen, daß das flüssige Argon in den festen Aggregatzustand überging.

Das Fraktioniergefäß tauchte bis über den Raum a in die flüssige Luft ein, und der Hahn 12 wurde durch Watte vor der Abkühlung geschützt.

V. Vorversuche.

a) Mit Benzol.

Es wurden nun zuerst Vorversuche mit Benzol gemacht, um noch auftretende Schwierigkeiten bei Versuchen mit einem weniger kostbaren Material als Argon zu überwinden. Das Fraktioniergefäß war anfangs noch bei p aufgesprengt (Fig. 6) und an dieser Stelle vorläufig mit einem Gummiring versehen, damit man noch an den Aluminiumrührer gelangen und eventuelles Versagen durch Biegen des Drahtes beseitigen konnte. Das Gefäß wurde nun zunächst bei d (Fig. 6 und 7) an die Vakuumleitung gesetzt, der Kanal k durch Hahn 12 und der Konus c geschlossen und der Raum a mit Hilfe eines provisorisch angesetzten Dreiwegstückes zur Hälfte mit Benzol gefüllt. Der Schliff c hielt bei diesem

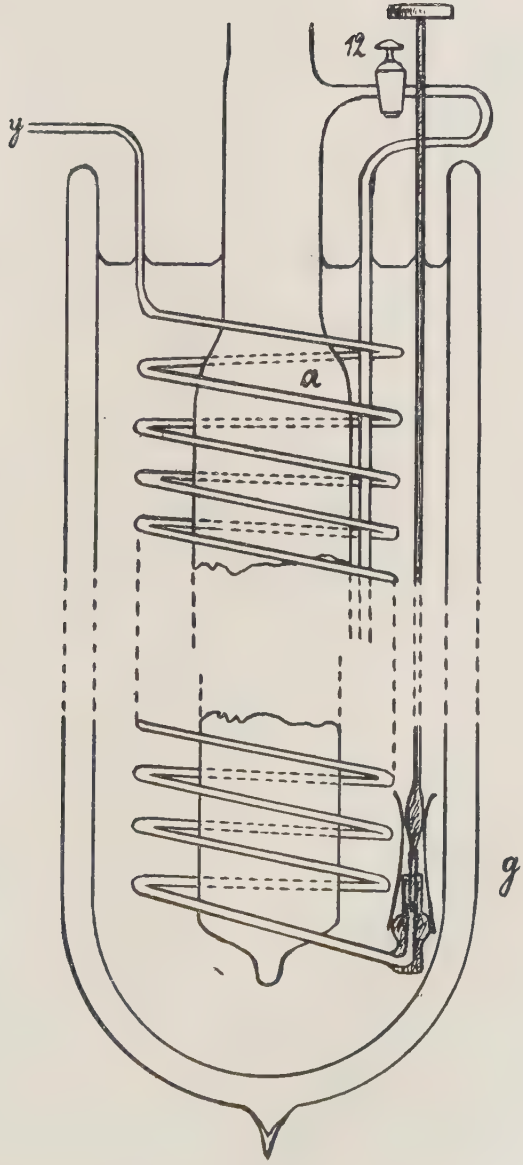


Fig. 9.

Apparat vollkommen dicht, wenn der Raum b evakuiert war und im Raum a auf dem Benzol Atmosphärendruck lastete. Durch Wasser von + 3 Grad wurde nun, während der Rührer in Tätigkeit war, das Benzol zum teilweisen Gefrieren gebracht, der Hahn 12 geöffnet, der Rührer ausgeschaltet und der Konus c gehoben. Es lief die Flüssigkeit in das Gefäß b, während in a nur die Kristalle blieben. Dann wurde der Kanal geschlossen und der Glasstab heruntergeschraubt. Es zeigte sich, daß er wieder fest eingesetzt werden konnte, da nach dem Auftauen der Kristalle die Flüssigkeit in a nicht nach b hindurchlief.

b) Vorversuch mit Argon.

Nun ging ich dazu über, Vorversuche mit Argon selbst zu machen. Der Fraktionierapparat wurde vom Glasbläser bei p zusammengeschmolzen und das Rohr d von mir mit der zur automatischen Hg-Pumpe führenden Leitung verbunden. Hierauf wurde der ganze Apparat bis zu den Gasometerhähnen h_1, h_2, h_3 usw. (Fig. 1) mit der automatischen Pumpe evakuiert. Die Leitungen, durch welche Argon strömte, waren alle aneinandergeschmolzen. An Hähnen wurden nur sogenannte geblasene Vakuumhähne mit schräger Bohrung benutzt. So wies der Apparat keine Schlauchverbindung auf und hielt daher mehr als 48 Stunden das höchste Vakuum.

Es wurde nun der Konus c (Fig. 6) ein wenig gehoben, das Weinholdsche Gefäß mit frischer filtrierter flüssiger Luft vorsichtig über das Fraktioniergefäß geschoben, vorher aber alle Hähne und die automatische Hg-Pumpe geschlossen, falls ein Zerspringen des Gefäßes stattfinden sollte. Nach zwei Minuten, der Konus hat dann erst die Temperatur der flüssigen Luft angenommen, schraubt man durch Drehen von D den Konus wieder fest ein, bis beim gleichzeitigen Drehen von C und D. (Fig. 6) ein leises Knarren bei c zu hören

ist. Jetzt wurde Hahn 3,5 und 1 am Oelballon (Fig. 1) geöffnet, die Stiefelpumpe eingeschaltet und dem Ballon ein Ueberdruck von $^3/_4$ Atm. gegeben. Darauf öffnete ich H_6, H_1 und H_2, dann h_1, h_2 und h_6, h_7, worauf das Argon als klare Eisschicht an den Wänden des Fraktioniergefäßes in a anfror. In zirka 2 Stunden waren Gasometer I und II mit Oel gefüllt, worauf h_1, h_2 geschlossen wurden. Die Innendrucke während des Ueberströmens stiegen von 400 auf ca. 760 mm. Jetzt folgte das Einleiten von Sauerstoff in die flüssige Luft. Wenn in dieser Zeit flüssige Luft zu ergänzen war, so wurde alte, sauerstoffreiche Luft nachgefüllt bis alles Argon in a geschmolzen war. Dann wurde der Rührer eingeschaltet und die Kühlvorrichtung in Gang gesetzt. Das Argon fror nicht in kleinen Kristallen aus, die in der Flüssigkeit herumschwammen, wie es beim Benzol geschah, sondern es bildete sich an der Wand von a eine klare Kruste. Am besten wäre es gewesen, das Argon innerhalb der Flüssigkeit kristallisieren zu lassen. Alle Versuche dies zu bewerkstelligen, scheiterten aber.

Es wäre vielleicht geglückt, wenn das Gefäß a eine doppelte Wand erhalten hätte; doch wäre durch diese Aenderung der Apparat zu kompliziert geworden. Es lag aber auch kein Hindernis vor, das Argon bei langsamem Abkühlen und kräftigem Rühren teilweise an der Wand des Gefäßes a ausfrieren zu lassen, weil dann die Eisschicht auch die Bestandteile enthalten muß, die zuerst gefrieren, während diejenigen mit tieferem Gefrierpunkt noch flüssig bleiben. Es muß also das Ausfrieren zu demselben Resultate führen, wie das Kristallisieren in der Flüssigkeit. Das Ausfrieren wurde so lange fortgesetzt, bis der feste Argonzylinder so stark wurde, daß er den Rührer einengte. Es war dann auch gerade die Hälfte des flüssigen Argons d. h. der Inhalt eines Gasometers erstarrt. In diesem Augenblick versuchte ich, nach Ausschalten des Rührers und Oeffnen des Kanal-

hahnes 12 Druckausgleich in a und b zu bewirken und den Konus c hochzuschreiben.

Da jedoch die Glaswand von b (Fig. 6) die Temperatur der flüssigen Luft hatte, die geringer war als — 189,6, dem Gefrierpunkt des Argons, so froren die ersten Spuren von flüssigem Argon, die durchliefen, fest und bildeten an c kleine Eiszapfen, was ein weiteres Nachfließen verhinderte. Außerdem ließ sich der Konus nun kaum noch drehen, so daß ich mich entschloß, das Argon in die Gasometer zurückströmen zu lassen. Es wurden also nur Hahn 1, 2, 4 (Fig. 1) offen gelassen, der Oelballon evakuiert, die Hähne von Gasometer I und II geöffnet und das Dewargefäß so weit gesenkt, daß das Argon bei ca. 760 mm in die Gasometer zurückströmte, was 1 Stunde in Anspruch nahm.

Wenn nun auch der Versuch mißglückt war, so gab er mir doch einige Winke für spätere Versuche. Es war also vor allem nötig, nochmals die flüssige Luft durch Einleiten von Sauerstoff bis zum Schmelzpunkt des Argons zu erwärmen, ehe der Konus gehoben wurde.

Ferner machte ich nun von Gasometer I und II einige Dichtebestimmungen, die den Wert 19,94 ergaben, ein Beweis dafür, daß Verunreinigungen, die die Dichte des Argons hätten ändern können, nicht vorhanden waren. Nachdem mehrere solcher Versuche angestellt worden waren, um Erfahrung zu sammeln, hatte ich die nötige Geschicklichkeit erlangt, um das Fraktionieren ausführen zu können. Im folgenden sei daher die Beschreibung eines vollständigen Versuches gegeben.

VI. Vollständiger Verlauf der Versuche.

a) Fraktionierung von Gasometer I und II.

Es wurde auf die angegebene Weise das Argon aus Gasometer I und II herausgedrückt und im Raum a des

Fraktioniergefäßes als festes Argon kondensiert. Nachdem alles durch Erwärmen der flüssigen Luft mittels Sauerstoff aufgetaut war, wurde bei starkem Rühren zirka die Hälfte des Argons langsam ausgefroren. Das Wachsen der Kruste konnte durch eine hinter das Dewargefäß gestellte Glühlampe sehr gut beobachtet werden. Nach einer Stunde war die Schicht so dick geworden, daß der Rührer stecken blieb. Es wurde schnell so lange Sauerstoff eingeleitet bis kleine Partikelchen von festem Argon zu schmelzen anfingen. Jetzt wurde die Verbindung von a und b durch Oeffnen von 12 (Fig. 6) hergestellt, so daß nun alles für den schwierigsten Teil des Versuches vorbereitet war. Es wurde nun der Schliff D erst allein ein wenig rechts herumgedreht, während das Stück C (Fig. 7) festgehalten wurde. Dann folgte eine Drehung von D und C und endlich von D wieder allein bis die Flüssigkeit ganz durchgelaufen war, was bei zwei vollen Umdrehungen von D geschah. Sofort wurde die entgegengesetzte Drehung ausgeführt, bis man beim Drehen von D und C ein leises Knarren hörte, dann war die Dichtigkeit des Konus sichergestellt. Es folgte nun Schließen des Hahnes 12 (Fig. 6) und Auffüllen des Dewargefäßes mit frischer flüssiger Luft, wobei das Argon auch in b gefror. Nun wurde nur Gefäß a durch Senken des Dewargefäßes aus der flüssigen Luft herausgebracht und sein Inhalt in Gasometer I zurückgesaugt. Nachdem seine beiden Hähne h_1 und H_1 geschlossen waren, ließ ich den Inhalt von b in Gasometer II strömen. Das in den Leitungen stehenbleibende Argon ließ ich darin, weil am nächsten Tage sogleich Gasometer III und IV fraktioniert werden sollten.

Da ich erst um $^1/_2$ 11 Uhr flüssige Luft erhalten konnte, dehnte sich ein solcher Versuch bis 8 Uhr abends aus. Den größten Teil der Zeit nahm das Auftauen und Gefrierenlassen des Argons ein. Hat man nur frische, also stickstoffreiche flüssige Luft zur Verfügung, so ist das Auftauen des Argons sehr langwierig; bestellt man dagegen nur alte, sauerstoff-

reiche Luft, so ist das Kondensieren des Argons mit Gefahr verknüpft, weil leicht der Druck im Apparat zum Schluß der Kondensation über Atmosphärendruck steigt. Es muß in solchem Falle die Kühlvorrichtung schnell in Gang gesetzt werden, was ein teilweises Gefrieren des Argons mit sich bringt und daher mit großem Verlust an flüssiger Luft und Zeit verbunden ist. Ich hatte daher stets eine Kanne alte und eine Kanne frisch dargestellte Luft zur Verfügung, da dann durch Mischen beider oder durch zeitweilige Verwendung der einen Art gewünschte Temperaturen schneller herzustellen sind. Mit 2 Kannen, also 4 Litern, kam ich, wenn der Versuch glatt ging, stets aus.

Gasometer I enthielt also die feste Fraktion und Gasometer II die flüssige.

b) Fraktionierung von Gasometer III und IV.

Es folgte nun am nächsten Tage die Fraktionierung von Gasometer II und IV. Auch ihr Inhalt wurde, genau wie vorher beschrieben, im Fraktioniergefäß als festes Argon kondensiert und aufgetaut. Dann wurde unter stetigem schnellen Rühren wiederum die Hälfte der Flüssigkeit zum Gefrieren gebracht, der Konus c gehoben und so das flüssige vom festen Argon getrennt. Ich ließ nun die einzelnen Fraktionen wieder in die Gasometer zurückströmen, indem das Oel zurückgesaugt wurde.

Im Gasometer III war die feste, im Gasometer IV die flüssige Fraktion aufgefangen worden. Es wurde nun das Gas, welches noch vom Zurücksieden der in Gasometer IV enthaltenen Fraktion in den Leitungen stehen geblieben war, in dieses Gasometer hineingepumpt. Es war jedoch nicht möglich, alles Gas aus der Seite des Apparates, auf der sich die Spektralröhre befand, durch Pumpen zu entfernen. Eine kleine Gasblase zeigte sich beim Pumpen mit der Töplerpumpe stets. Dies ließ bei mir die Vermutung aufkommen,

daß irgendwo die Apparatur defekt geworden war; es konnten nur Gasspuren sein, die eindrangen. Wie sich später herausstellte, war die Spektralröhre im Augenblick des Ausschaltens, wo die Spannung am größten war, durchgeschlagen, so daß gerade die Probe zur Prüfung der vollkommenen Luftleere im Apparat für die Folge verhängnisvoll wurde.

Eine solche Undichtigkeit ist sehr schwer zu finden und ermahnt zu großer Vorsicht beim Gebrauch von elektrodenlosen Spektralröhren in hohem Vakuum. Es verschließt sich oft der durchgeschlagene Weg durch die Belegung von selbst wieder und die Spektralröhre scheint daher ganz dicht zu sein. Wie später gefunden wurde, war auch nur wenig Luft eingedrungen, weil ja während des Versuches fast Atmosphärendruck innerhalb des Apparates herrschte.

c) Dichten nach dem Versuch.

Es wurden nun am folgenden Tage Dichtebestimmungen vorgenommen. Dies war nötig, damit sich auch die aus dem Fraktioniergefäß zuletzt absiedenden Reste des Argons mit dem übrigen Teil des Argons im Gasometer erst mischen konnten. Man würde nämlich im anderen Falle die Dichte der Gasreste bestimmen, die bei der Destillation zuletzt absieden.

Im folgenden ist das Ergebnis der Dichtebestimmungen zusammengestellt:

1. Gasometer I, feste Fraktion:

Tabelle II.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	764,7	17,3	0,4153	19,90
2	752,3	19,7	0,4055	19,913
3	749,9	19,8	9,4038	19,90

Mittelwert 19,90 (4).

2. Gasometer II, flüssige Fraktion:
Tabelle III.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	758,1	18,4	0,4114	19,946
2	757,2	19,8	0,4084	19,939
3	755,4	18,74	0,4092	19,945

Mittelwert 19,94 (3).

3. Gasometer III, feste Fraktion:
Tabelle IV.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	756,9	17,4	0,4110	19,908
2	747,4	17,1	0,4064	19,900
3	756,9	17,9	0,4105	19,91
4	754,9	18,92	0,4081	19,913
5	755,9	17,6	0,4106	19,92

Mittelwert 19,91 (2).

4. Gasometer IV, flüssige Fraktion:
Tabelle V.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	744,3	18,0	0,4044	19,949
2	757,6	17,81	0,4116	19,940

Mittelwert 19,94 (4).

Vor dem Fraktionieren hatten alle Gasometer die Dichte 19,94. Das Resultat des Fraktionierens von Gasometer I, II, III und IV erweckte also die Vermutung, daß die Luft, welche unglücklicherweise durch die defekt gewordene Spektralröhre in den Apparat gelangt war, sowohl die Dichte

in Gasometer I und II, wie in III und IV gleichmäßig erniedrigte, so daß die wahren Dichten der Spaltungsprodukte des Argons vielleicht für Gasometer I 19,92 und für Gasometer II 19,96 wären. Ist dies der Fall, so wäre eine Spaltung des Argons eingetreten. Obwohl also Luft in die Apparatur gelangt war, hatte für mich diese erste Fraktionierung doch Wert. Denn wenn das Argon aus zwei Komponenten besteht, müßten sie durch das Fraktionieren doch getrennt werden, ob das Argon Luft enthält oder nicht.

Ich nahm an, es wäre eine Trennung erfolgt, dann müßte notgedrungen Gasometer II und IV nach Entfernung der Luft aus diesen Gasometern eine größere Dichte haben als 19,94. Es wurde daher sofort Gasometer II und IV einzeln im Zirkulationsapparat über Calcium und Kupferoxyd je 36 Stunden gereinigt, um zu sehen, ob die Dichten höher würden als 19,94, was bei Gehalt an Luft unbedingt hätte der Fall sein müssen. Es wurden dann Dichtebestimmungen von Gasometer II gemacht, aus dem jetzt sicher die etwa vorhandene Luft absorbiert sein mußte.

Tabelle VI.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	759,3	18,2	0,4122	19,947
2	756,4	21,5	0,4055	19,940

Mittelwert 19,94.

Gasometer IV hatte die Dichten:

Tabelle VII.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	756,1	17,5	0,4114	19,940
2	758,3	17,39	0,4129	19,948

Mittelwert 19,94.

Diese Dichten von Gasometer II und IV zeigen also, daß in II und IV keine Luft enthalten war, denn das Reinigen über Calcium und Kupferoxyd hat keinen Erfolg gehabt, die Dichte ist dieselbe geblieben. Es muß also durch das Fraktionieren die Luft in Gasometer I und III verschoben worden sein, während sie vorher auf alle 4 Gasometer verteilt war; beim Zurücksieden der Fraktionen konnte ja auch keine Luft mehr in den Apparat dringen, da innen Atmosphärendruck herrschte. Es ist mithin durch das Fraktionieren in keinem Gasometer eine höhere Dichte erhalten worden als 19,94. Es deutet daher dieser Versuch schon darauf hin, daß ein Teilen des Argons in einen schwereren und leichteren Bestandteil nicht bewirkt worden ist. Ein solcher Versuch wie der obenbeschriebene ist natürlich keineswegs als definitiv die Erfolglosigkeit der fraktionierten Kristallisation zur Spaltung des reinen Argons beweisendes Ergebnis anzusehen, da ja nicht zu beantworten ist, ob bei Gegenwart von Luft nicht die Trennung so vollkommen vor sich geht, daß man es an den Dichten noch nicht wahrnehmen kann. Daher wurde nun vor allem erprobt, welche Wirkung die Methode der fraktionierten Kristallisation bei verunreinigtem Gas hat.

d) Fraktionierung von Gasometer I und III.

Der Apparat wurde nach Auswechslung der Spektralröhre noch einmal auf seine Dichtigkeit geprüft und hielt 24 Stunden das höchste Vakuum.

Im Fraktioniergefäß verflüssigte ich nun den Inhalt von Gasometer I (D = 19,90) und Gasometer III (D = 19,91), die ja fast gleiche Dichte aufwiesen. Dann wurde fraktioniert, genau so wie bei früheren Versuchen beschrieben worden ist. Die feste Fraktion wurde in Gasometer III, die flüssige in Gasometer I aufgefangen. Es folgten hierauf am nächsten Tage Dichtebestimmungen.

e) Dichten nach dem Fraktionieren.

Gasometer I ergab die Werte:

Tabelle VIII.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	760,3	23,2	0,4054	19,950
2	760,5	22,0	0,4074	19,942
3	750,1	20,14	0,4047	19.960
4	751,4	19,28	0,4067	19,965

Mittelwert 19,95 (4).

Gasometer III hatte die Dichte:

Tabelle IX.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	755,7	22,96	0,4014	19,860
2	754,0	22,75	0,4008	19,863

Mittelwert 19,86 (2).

Nimmt man das algebraische Mittel aus den Mittelwerten der Dichten von Gasometer I und III, so erhält man $^1/_2$ (19,954 + 19,862) = 19,91. Bei dieser Fraktionierung ist also tatsächlich die eine Fraktion um so viel schwerer geworden, als die andere an Gewicht verloren hat. Dieses erhaltene Resultat zeigt daher sehr deutlich, daß durch eine einzige Fraktionierung die Verunreinigungen aus dem Argon herauszubringen sind und die flüssige Fraktion nur sehr reines Gas enthält. Wie nun ferner aus den Dichtebestimmungen von Gasometer I, Tabelle VIII, die alle vier innerhalb der Fehlergrenze liegen, zu ersehen ist, ist deren kleinster Wert 19,94 (2), der Mittelwert aber 19,95 (4). Die Dichte ist also noch ein wenig größer geworden als 19,94, die Dichte des Ausgangsmaterials. Es ist der Wert 19,955 fast erreicht worden, den Ramsay für neonfreies Argon angibt. Nun hat Ramsay bei der fraktionierten Destillation

des Argons (6) beobachtet, daß das in luftfreiem Argon befindliche Neon sich beim Kondensieren des Argons mit verflüssigt, daß das Neon aber zum größten Teil gasförmig bleibt, wenn dem Argon Luft beigemischt wurde. Ramsay hat diese Eigenschaft des Neon benutzt, um es vom Argon durch die fraktionierte Destillation zu trennen. Es ist daher wohl bestimmt anzunehmen, daß das in Gasometer I enthaltene Argon von der Dichte 19,95 (4) fast neonfreies Argon ist. Man hätte es also auf diese Weise leicht, neonfreies Argon darzustellen.

Man könnte nun die Frage aufwerfen, warum beim Fraktionieren von Gasometer I, II und III, IV nicht schon alles Neon in Gasometer I und III angesammelt worden ist, so daß die Dichte in Gasometer II und IV ca. 19,955 betragen müßte, statt wie gefunden worden ist 19,94, Tabelle VI und VII. Demgegenüber ist aber einzuwenden, daß die Luft erst allmählich durch die Spektralröhre in den Apparat gedrungen ist, so daß sich nicht alles Gas sofort mit Luft mischen und ein erheblicher Teil des Neon sich noch beim Kondensieren des Argons lösen konnte. Immerhin kann auch ein Teil des Neon aus Gasometer II und IV durch das Fraktionieren in Gasometer I und III gebracht worden sein, was aber mit Hilfe der 2 Dichtebestimmungen Tabelle VI und VII nicht zu kontrollieren war, da ein so geringes Ansteigen der Dichte auch weit innerhalb der Fehlergrenze liegt. Beim Fraktionieren von Gasometer I und III, die also bereits etwas Neon aus Gasometer II und IV aufgenommen haben und mit der Luft vorher durchmischt waren, mußte daher das Fraktionieren eine weit stärkere Wirkung zeigen.

Da es mir aber hauptsächlich darauf ankam zu zeigen, daß reines Argon von der Dichte 19,94 beim Fraktionieren seine Dichte nicht ändert, wurde nun mit dem gereinigten Argon in Gasometer II (D = 19,94) und IV (D = 19,94) der definitive Versuch gemacht.

VII. Definitiver Versuch.

Nachdem der Apparat seine Dichtigkeit bewiesen hatte, wurde also Gasometer II und IV mit der Dichte 19,94 teilweise ausgefroren und fraktioniert. Die feste Fraktion strömte in Gasometer IV zurück, die flüssige wurde in Gasometer II aufgefangen.

Darauf wurden wiederum am folgenden Tage Dichtebestimmungen vorgenommen, und zwar zunächst von Gasometer II (flüssige Fraktion).

Tabelle X.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	752,2	19,95	0,4057	19,946
2	762,6	22,4	0,4076	19,928
3	761,2	22,7	0,4064	19,933
4	752,9	20,0	0,4063	19,953

Mittelwert 19,94 (0).

Die Dichtebestimmungen von Gasometer IV (feste Fraktion) ergaben:

Tabelle XI.

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	764,1	21,6	0,4096	19,933
2	757,3	20,42	0,4077	19,941
3	764,0	19,75	0,4122	19,933
4	755,1	20,39	0,4067	19,946

Mittelwert (19,938) 19,94.

Es unterliegt also wohl keinem Zweifel, daß die fraktionierte Kristallisation bei reinem Rohargon keinen Erfolg gehabt hat; denn beide Gasometer hatten vor dem Versuch

die Dichte 19,94 und keine Fraktion, weder die flüssige, welche hätte schwerer werden müssen, noch die feste, welche eine geringere Dichte hätte zeigen müssen, hat die frühere Dichte 19,94 geändert.

Zur Kontrolle wurde nun der Inhalt von Gasometer III, welcher die in Tabelle IX zusammengestellten Dichten (19,86) aufwies, der Reinigung über Ca und CuO unterzogen; denn es mußte neben einigen Kubikzentimetern Neon noch Luft enthalten, die hauptsächlich die tiefe Dichte bewirkt. Die erhaltenen Dichten

Nr.	Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
1	761,5	22,4	0,4058	19,912
2	760,7	23,0	0,4052	19,920
3	754,2	23,1	0,4014	19,921

ergaben den Mittelwert (19,918) 19,92
Gasometer I hatte am Schluß der Versuche die Dichte 19,95 (4)
Gasometer II hatte am Schluß der Versuche die Dichte 19,94
Gasometer III hat jetzt die Dichte 19,92
Gasometer IV hatte die Dichte 19,94
Hieraus ergibt sich als Mittelwert (19,939)
19,94 also wieder die Dichte für das Ausgangsmaterial.

VIII. Schema des Fraktionierens.

Im folgenden gebe ich eine Uebersicht (Fig. 10), welche das Teilungsschema bei den Versuchen veranschaulicht.

Man sieht also hieraus deutlich, daß alle Verunreinigungen nach links geschoben und in Gasometer III angesammelt worden sind. Während die übrigen Gasometer IV und II reines Rohargon wie bei Beginn der Arbeit ent-

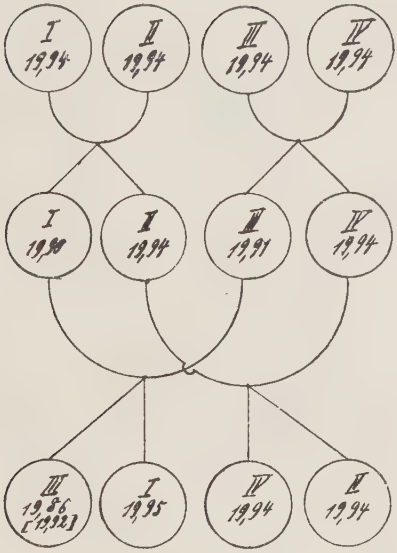


Fig. 10.

halten, ist in Gasometer I annähernd neonfreies Argon. Unbeabsichtigterweise wurde bei den Gasometern III und I durch die Gegenwart von Luft das Neon mit abgetrennt, ganz ähnlich, wie man sonst bei der fraktionierten Kristallisation von Salzen die Trennung erleichtert, indem man ein leicht entfernbares Salz zumischt, dessen Löslichkeit zwischen derjenigen der zu trennenden Stoffe liegt.

Spektralanalytischer Anhang.

Um spektralanalytisch die einzelnen Fraktionen untersuchen zu können, befand sich an dem Apparat (Fig. 1) die elektrodenlose Spektralröhre von der Form (Fig. 11), wie sie Franz Fischer und Iliovici (9) angewendet hatten. Da es indessen nicht leicht ist, die als Außenbelegung dienende Stanniolschicht möglichst glatt auf das Glas zu

bringen, was die Gefahr des Durchschlagens sehr vermindert, so bestrich ich die Halbkugeln der Spektralröhre mit

Fig. 11.

Aluminiumbronze (feines Aluminiumpulver mit wenig Mastixlack). Dieses Verfahren gestattet, schnell dauerhafte und gut aussehende elektrodenlose Spektralröhren zum Gebrauch fertig zu machen. Die Aluminiumschicht bewährt sich sehr gut.

Die einzelnen Fraktionen zeigten keine neuen Linien. Nur konnte auch ich, wie Franz Fischer und Iliovici (9), im roten Teile des Argonspektrums mehrere Linien wahrnehmen, die bei ca. 4 mm Druck ziemlich intensiv sind, bei höheren und niederen Drucken aber schnell verschwinden. Travers und andere geben diese Linien nicht an. Ihre Wellenlängen sind ca. 7652, 7514, 7380*, 7235*, dann folgen die charakteristischen Linien 7057, 6965.

---

* Siehe Literatur (9).

Da nur Gasometer III am Schluß der Arbeit die so tiefe Dichte D = 19,86 aufwies, die durch den Gehalt an Luft und Neon verursacht wurde, so untersuchte ich das Spektrum des Gases in Gasometer III, ob sich Neonlinien zeigen würden. Dies war jedoch nicht der Fall.

Auch das von Luft befreite Gas von der Dichte 19,92 (s. S. 44) zeigte nur Argonlinien, ein Zeichen, daß das Argon bei so geringer Menge von Neon die Neonlinien verdeckt. Es wäre interessant zu untersuchen, bei wieviel Prozent Neon im Argon eine charakteristische Neonlinie wahrgenommen werden kann.

Im folgenden habe ich die Wellenlängen der bei 3 mm Druck sichtbaren Argonlinien zusammengestellt: 7652, 7514, 7380, 7057, 6965, 6753, 6682, 6562 (H_2), 6424, 6034, 5913, 5889, 5791 (Hg), 5770 (Hg), 5651, 5607, 5596, 5559, 5452, 5254, 5223, 5188, 5163, 4864.

Zusammenfassung.

1. Es sind nach dem Verfahren von Franz Fischer und O. Ringe (3) 40 Liter Argon dargestellt und mit Hilfe des Apparates von Franz Fischer und O. Hähnel (5) gereinigt worden.

2. Es wurde ein besonderes tragbares Gasometersystem zur Aufbewahrung der 40 Liter Argon konstruiert.

3. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das Gas aus den einzelnen Gasometern herauszudrücken und wieder zurückzuführen. Dieses ermöglichte eine mit einem Oelballon verbundene Vakuum-Druckpumpe und ein besonderes Hahnsystem.

4. Es ist ein Apparat konstruiert worden, der es ermöglichte, die fraktionierte Kristallisation bei Gasen anzuwenden.

5. Dieser Apparat enthält ferner eine allgemein im Vakuum anwendbare, elektromagnetische Rührvorrichtung,

die mit einem neuen Quecksilberunterbrecher in Gang gesetzt wird.

6. Eine elektrodenlose Spektralröhre bewährte sich gut mit Aluminiumbronze als Belegung.

7. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß im roten Teile des Argonspektrums noch einige bisher nicht gemessene Linien vorhanden sind.

8. Die Versuche haben ergeben, daß die bisher bei Gasen noch nie angewendete Methode der fraktionierten Kristallisation Argon von der Dichte 19,94 nur in zwei Fraktionen teilt, deren Dichten wiederum 19,94 sind, d. h. das Argon muß nach diesen Versuchen als homogener Körper angesprochen werden. Die fraktionierte Kristallisation hatte also hier für eine eventuelle Spaltung des Argons keinen positiven Erfolg.

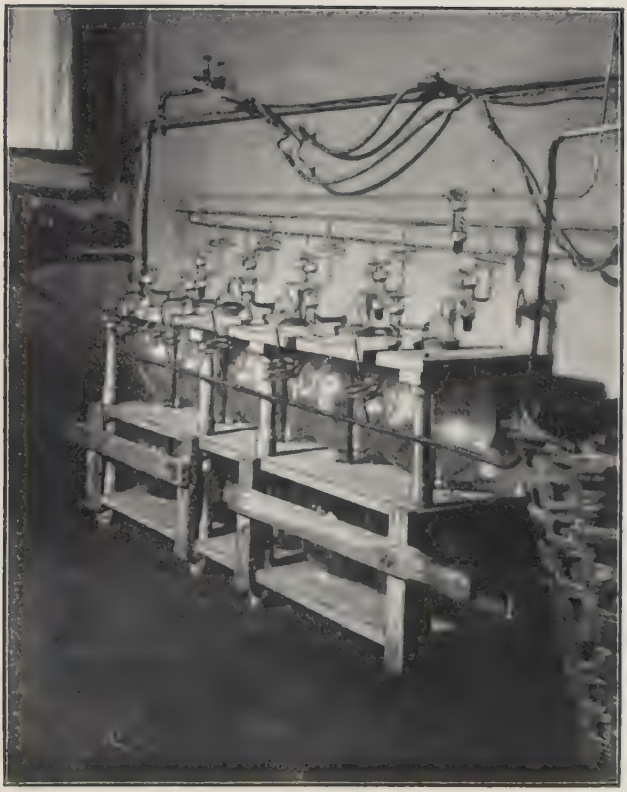
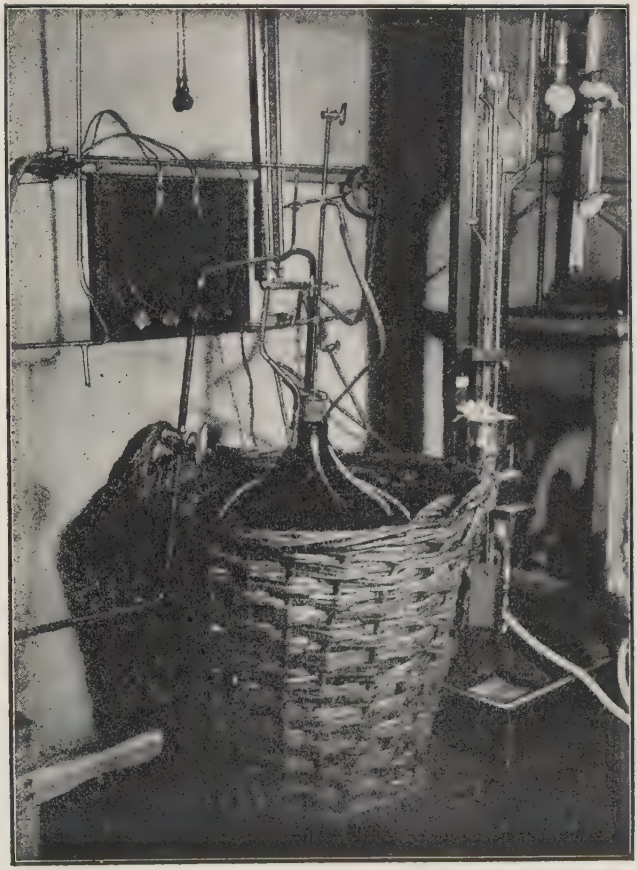
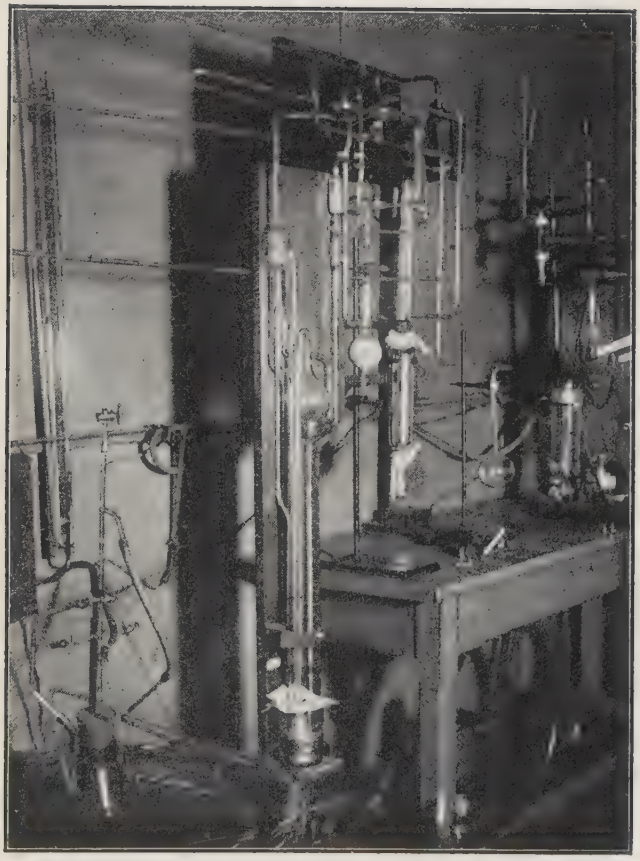
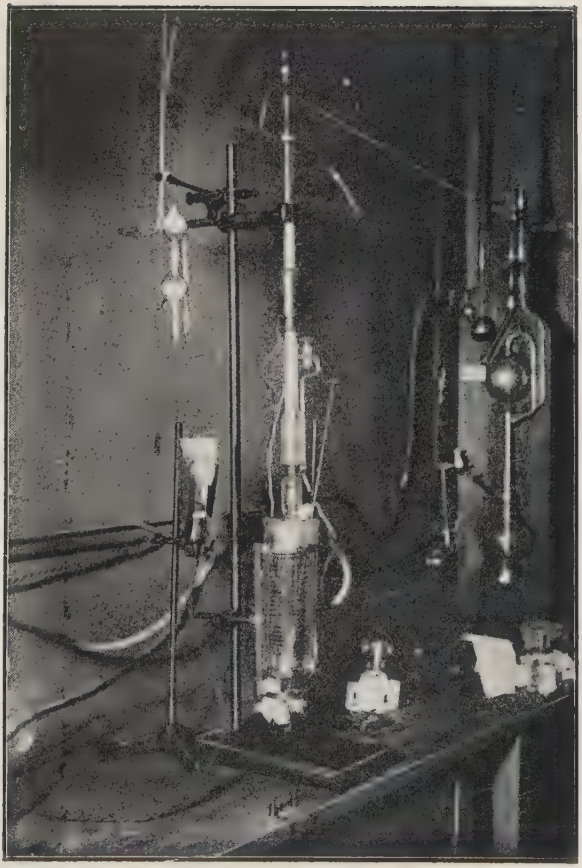
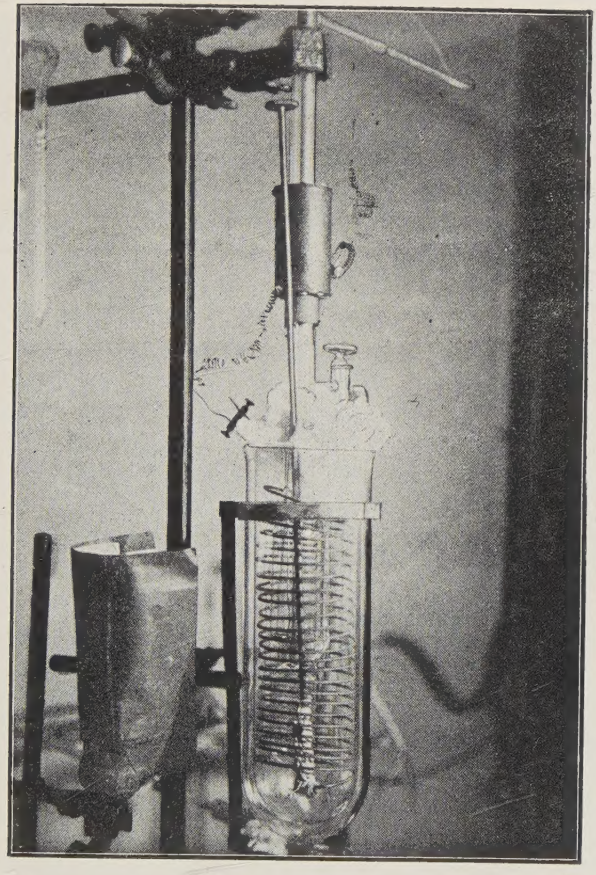
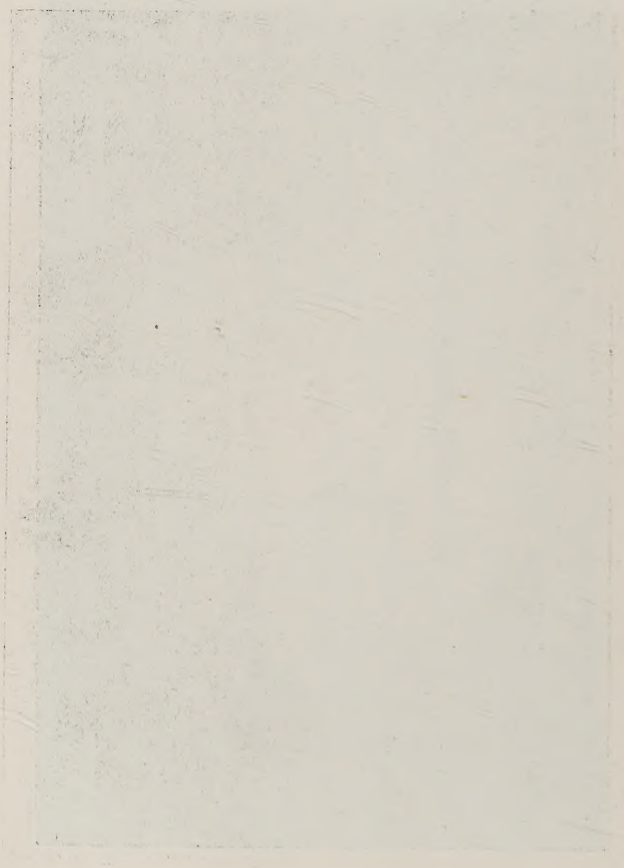
9. Wohl aber kann die fraktionierte Kristallisation mit Erfolg zur Reinigung mit Luft verunreinigten Argons angewendet werden. Ein Versuch zeigte, daß aus einem Luft-Argongemisch in der flüssigen Fraktion alle Luft verblieben war während die feste Fraktion aus reinem Argon von der hohen Dichte 19,95 bestand.

Vorstehende Arbeit habe ich Ende Mai 1909 im I. Chem. Institut der Universität Berlin begonnen und im Juli 1910 zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Franz Fischer für die Anregung und für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Literatur.

1. Travers, Exper. Untersuchung von Gasen S. 230/231.
2. — Ebenda S. 320.
3. Franz Fischer und O. Ringe, Ber. 41, 2017 (1908).
4. — und O. Hähnel, Ber. 43, 1435 (1910).
5. — und Fritz Schröter, Ber. 43, 1446 (1910).
6. Travers, s. o. S. 233.
7. Franz Fischer und Fritz Schröter, Ber. 43, 1441 (1910).
8. — — Ber. 43, 1448 (1910).
9. — und Iliovici, Ber. 41, 4451 (1908).

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Wilhelm Eugen Victor Froboese am 2. Juli 1886 als Sohn des Kaufmanns Eugen Froboese zu Treptow bei Berlin und im evangelischen Glauben erzogen. Ich besuchte das Andreas-Realgymnasium zu Berlin, das ich mit dem Zeugnis der Reife Ostern 1907 verließ. Darauf widmete ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin dem Studium der Chemie, bestand am 4. VIII. 08 das anorg. und am 8. III. 09 das organ. Verbandsexamen am I. Chem. Institut der Universität und begann darauf daselbst meine Doktorarbeit, die ich Ende August 1910 zum Abschluß brachte. Ich hörte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herrn Professoren: E. Fischer, Nernst, Rubens, Stock, Gabriel, van't Hoff, Buchner, Wichelhaus, Biedermann, Diels, Pschorr, Benda, Lehmann-Filhés, Knoblauch, Helmert, Wahnschaffe, Schmidt, Lasson, Dessoir.